

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-206781

(43)公開日 平成6年(1994)7月26日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C 0 4 B 38/06

J

// H 0 1 B 1/06

A 7244-5G

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全4頁)

(21)出願番号 特願平5-1532

(22)出願日 平成5年(1993)1月8日

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72)発明者 平 浩明

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

(72)発明者 鷹木 洋

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

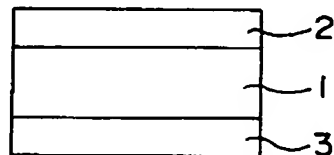
(74)代理人 弁理士 森下 武一

(54)【発明の名称】 多孔質セラミックス膜の製造方法

(57)【要約】

【目的】 ガス透過性に優れ、膜の表面積が大きく、かつ、機械的強度が強い多孔質セラミックス膜を得る。

【構成】 酸化ニッケル、イットリウム安定化酸化ジルコニウム、ポリビニルブチラール系バインダ及びトルエンのスラリー状混合物100重量に対して、平均粒径6 $\mu$ mのセルロース粉末20重量と平均粒径40 $\mu$ mのセルロース粉末10重量を加えてスラリー状原料とする。このスラリー状原料からドクターブレード法により膜を形成し、燃料側電極2の材料とした。同様にしてランタンマンガナイトを用いて空気側電極3の材料となる膜を形成した。焼成の際、セルロース粉末は飛散し、跡に大小のサイズからなる複数の気孔を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックス粉末と、平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の有機物粉末と、平均粒径 $20\mu\text{m}$ 以上の有機物粉末と、結合剤と、溶剤とを混合してスラリー状原料を作製する工程と、前記スラリー状原料にて膜を成形し、この膜を焼成して前記有機物粉末を飛散させ、多孔質セラミックス膜を作製する工程と、を備えたことを特徴とする多孔質セラミックス膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、多孔質セラミックス膜、例えば、燃料電池、ガスセンサ及び湿度センサに用いられている多孔質電極等の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術と課題】従来より、多孔質セラミックス膜を製造する場合、セラミックス粉末と、結合剤と、溶剤と、多孔質にするための有機物粉末とを混合して原料とする方法がある。その際、得られる多孔質セラミックス膜の表面積を大きくするために、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の有機物粉末を用いてサイズの小さい気孔を膜内に形成している。

【0003】この方法は多孔質セラミックス膜の膜厚が数十 $\mu\text{m}$ 以下の場合には問題ないが、膜厚が $100\mu\text{m}$ 以上になると、ガスを透過させる性能が悪くなるという問題がある。ガスの透過性を優れたものにするために膜の気孔率を大きくすると、膜の機械的強度が弱くなり、膜の耐久性に問題が生じるおそれがある。また、単純に気孔率だけを大きくすれば、膜の表面積が小さくなるという問題が発生する。

【0004】そこで、本発明の課題は、ガス透過性が優れ、膜の表面積が大きく、かつ、機械的強度が強い多孔質セラミックス膜を製造する方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段と作用】以上の課題を解決するため、本発明に係る多孔質セラミックス膜の製造方法は、(a)セラミックス粉末と、平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の有機物粉末と、平均粒径 $20\mu\text{m}$ 以上の有機物粉末と、結合剤と、溶剤とを混合してスラリー状原料を作製する工程と、(b)前記スラリー状原料にて膜を成形し、この膜を焼成して前記有機物粉末を飛散させ、多孔質セラミックス膜を作製する工程と、を備えたことを特徴とする。

【0006】以上の方法において、原料に含まれている平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の有機物粉末は、焼成の際飛散して跡にサイズの小さい気孔を形成する。この小さな気孔が膜の表面積をアップさせる。一方、原料に含まれている平均粒径 $20\mu\text{m}$ 以上の有機物粉末は、焼成の際飛散

して跡にサイズの大きい気孔を形成する。この大きな気孔をガスはスムーズに通過する。

## 【0007】

【実施例】以下、本発明に係る多孔質セラミックス膜の製造方法の一実施例を説明する。実施例として、固体電解質型燃料電池の空気側電極及び燃料側電極の製造に適用した場合について説明する。まず、燃料側電極のグリーンシート製造方法について説明する。粉末状のセラミックス材料である酸化ニッケルとイットリウム安定化酸化ジルコニウムとを同重量ずつ混合して導電体粉末とした後、結合剤（例えば、ポリビニルブチラル系バインダ）、溶剤（エタノール、トルエン）を適量加えてスラリー（泥しょう）とする。得られたスラリー状混合物 $100$ 重量に対して、平均粒径 $6\mu\text{m}$ のセルロール粉末 $20$ 重量と平均粒径 $40\mu\text{m}$ のセルロール粉末 $10$ 重量を加えてスラリー状の原料とする。このスラリー状の原料からドクターブレード法によって燃料側電極のグリーンシートを作製した。

【0008】次に、空気側電極のグリーンシート製造方法について説明する。燃料側電極のグリーンシート製造方法と同様に、粉末状のランタンマンガンナイトに結合剤（例えば、ポリビニルブチラル系バインダ）及び溶剤（エタノール、トルエン）を適量加えてスラリー状の混合物とする。得られたスラリー状混合物 $100$ 重量に対して、平均粒径 $6\mu\text{m}$ のセルローズ粉末 $20$ 重量と平均粒径 $40\mu\text{m}$ のセルローズ粉末 $10$ 重量を加えてスラリー状の原料とする。このスラリー状の原料からドクターブレード法によって空気側電極のグリーンシートを作製した。

【0009】さらに、固体電解質となるイットリウム安定化酸化ジルコニウムのグリーンシートを作製した。すなわち、粉末状のイットリウム安定化酸化ジルコニウムに対して結合剤（例えばポリビニルブチラル系バインダ）及び溶剤（エタノール、トルエン）を適量加えてスラリー化し、ドクターブレード法によって、このスラリーから固体電解質グリーンシートを作製した。

【0010】作製された固体電解質グリーンシートを適当枚重ねたものに、燃料側電極のグリーンシートと空気側電極のグリーンシートをそれぞれ上下から重ねて圧着し、所定の大きさに裁断して成形体を得た。この成形体を $1300^{\circ}\text{C}$ の温度で2時間焼成した。この焼成によって、セルローズ粉末は飛散して、平均粒径 $6\mu\text{m}$ のセルローズ粉末跡に小さな気孔が形成され、平均粒径 $40\mu\text{m}$ のセルローズ粉末跡に大きな気孔が形成されることになる。この後、室温まで冷却することによって、図1に示すように、多孔質電極である燃料側電極2と空気側電極3を表裏面に設けた固体電解質1を得た。

【0011】こうして得られた2種類の実施例品1、2の発電特性について評価した。評価結果を表1に示す。比較のため、セラミックス材料を含むスラリー状混合物

100重量に対して、平均粒径6 $\mu$ mのセルロース粉末30重量を加えて（すなわち、平均粒径40 $\mu$ mのセルロース粉末は加えなかった）燃料側電極及び空気側電極のスラリー状の原料としたこと以外は、前記製造方法と\*

\*同様の方法で作製した比較例1、2の評価結果も合わせて示す。

【0012】

【表1】

	電極の膜厚	電極	分極による電圧降下	
			30mA/cm <sup>2</sup>	300mA/cm <sup>2</sup>
実施例1	50 $\mu$ m	燃料側電極	20mV	150mV
		空気側電極	10mV	100mV
比較例1	50 $\mu$ m	燃料側電極	20mV	250mV
		空気側電極	10mV	110mV
実施例2	200 $\mu$ m	燃料側電極	20mV	200mV
		空気側電極	10mV	120mV
比較例2	200 $\mu$ m	燃料側電極	30mV	400mV
		空気側電極	20mV	250mV

【0013】発電特性は以下に説明する測定回路を用いて評価した。図2に示すように、電極2、3にそれぞれ燃料ガス供給管7a、空気供給管7bを取り付けて燃料電池を作製した。この燃料電池を測定回路19に接続し、発電特性を測定した。すなわち、燃料電池を100℃の温度に保持しながら、燃料ガスと空気をそれぞれ電極2、3に供給し、固体電解質1を介して電極反応を起こさせ、かつ、電流計11にて観察しながら単位電極面積当たり30mA/cm<sup>2</sup>、300mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れる状態での電極2、3の分極による電圧降下を電圧計10で測定した。なお、8a、8bは白金線、9は可変抵抗器である。この分極による電圧降下の値が小さいほど電極のガス透過性が優れ、かつ、電池としての性能も優れていることになる。表1には、実施例品1、2が比較例品1、2より分極による電圧降下が小さいことが示されている。以上のことから、実施例品1、2の方が電極2、3のガス透過性に優れていることがわかる。

【0014】なお、本発明に係る多孔質セラミックス膜の製造方法が前記実施例に限定するものではなく、その要旨の範囲内で種々に変形することができる。特に、前記実施例では固体電解質型燃料電池の燃料側電極及び空気側電極に適用した場合を説明したが、これ以外、例えばガスセンサや湿度センサの多孔質電極に適用してもよ

い。

【0015】

【発明の効果】以上の説明で明かなように、本発明によれば、原料が10 $\mu$ m以下の有機物粉末と20 $\mu$ m以上の有機物粉末の両者を含むので、焼成の際両者は飛散し、跡にそれぞれ小さい気孔と大きい気孔を形成することができる。小さい気孔はセラミックス膜の機械的強度を確保しつつ、膜の表面積をアップさせる。大きい気孔はガス透過性をアップさせる。従って、ガス透過性が優れ、膜の表面積が大きく、かつ機械的強度が強い多孔質セラミックス膜を得ることができる。

【0016】この結果、ガスセンサ、湿度センサ及び燃料電池等の性能を向上させることが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る多孔質セラミックス膜の製造方法の一実施例を示すもので、多孔質セラミックス膜を表裏面に設けた固体電解質の構造図。

【図2】図1に示した多孔質セラミックス膜を備えた燃料電池の発電特性を測定するための測定回路を示す電気回路図。

【符号の説明】

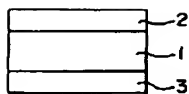
2…燃料側電極

3…空気側電極

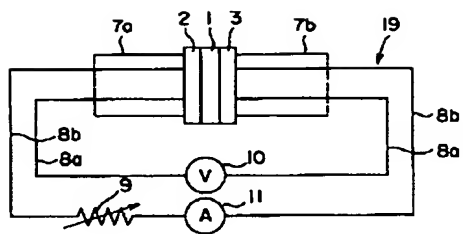
(4)

特開平6-206781

【図1】



【図2】



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-206781

(43)Date of publication of application : 26.07.1994

(51)Int.Cl.

C04B 38/06  
// H01B 1/06

(21)Application number : 05-001532

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 08.01.1993

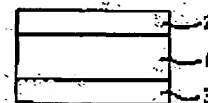
(72)Inventor : TAIRA HIROAKI  
TAKAGI HIROSHI

## (54) PRODUCTION OF POROUS CERAMIC FILM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To increase the surface area and improve the gas permeability and mechanical strength by forming a film from a slurry raw material containing ceramic powder, two kinds of organic powders having different particle diameters, a binder and a solvent and burning the formed film.

CONSTITUTION: Ceramic powder is mixed with organic powder having  $\leq 10\mu\text{m}$  average particle diameter, organic powder having  $\geq 20\mu\text{m}$  average particle diameter, a binder and a solvent to provide a slurry raw material. A film is then formed from the resultant slurry raw material by a doctor blade method, etc., and subsequently burned to scatter the organic powders. Thereby, a porous ceramic film having pores of a large size and pores of a small size is obtained. Furthermore, a green sheet of an electrode 2 on the fuel side is prepared and a green sheet of a solid electrolyte 1 is prepared in a manner similar to that of the green sheet of the electrode 2 on the fuel side. A green sheet of an electrode 3 on the air side is similarly prepared from other ceramics. Thereby, a solid electrolytic type fuel cell equipped therewith is obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3435608

[Date of registration] 06.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approaches, such as a porous electrode used for the porous-ceramics film, for example, a fuel cell, the gas sensor, and the humidity sensor.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, when manufacturing the porous-ceramics film, there is the approach of mixing ceramic powder, a binder, a solvent, and the organic substance powder for making it porosity, and using as a raw material. In order to enlarge surface area of the porous-ceramics film obtained in that case, mean particle diameter uses organic substance powder 10 micrometers or less, and forms pore with small size in the film.

[0003] This approach is satisfactory when the thickness of the porous-ceramics film is dozens of micrometers or less, but when thickness is set to 100 micrometers or more, there is a problem that the engine performance which makes gas penetrate worsens. In order to make permeability of gas into the outstanding thing, when membranous porosity is enlarged, a membranous mechanical strength becomes weak and there is a possibility that a problem may arise in membranous endurance. Moreover, if only porosity is enlarged simply, the problem that membranous surface area becomes small will occur.

[0004] Then, the technical problem of this invention is excellent in gas permeability, and membranous surface area is to offer how a mechanical strength manufactures the strong porous-ceramics film greatly.

[0005]

[Means for Solving the Problem and its Function] In order to solve the above technical problem, the manufacture approach of the porous-ceramics film concerning this invention (a) Ceramic powder and organic substance powder with a mean particle diameter of 10 micrometers or less, It is characterized by having the process which mixes organic substance powder with a mean particle diameter of 20 micrometers or more, a binder, and a solvent, and produces a slurry-like raw material, and the process which the film is fabricated from a (b) aforementioned slurry-like raw material, this film is calcinated, and said organic substance powder is dispersed, and produces the porous-ceramics film.

[0006] In the above approach, organic substance powder with a mean particle diameter of 10 micrometers or less contained in the raw material disperses in the case of baking, and forms pore with small size in marks. This small pore makes membranous surface area raise. On the other hand, organic substance powder with a mean particle diameter of 20 micrometers or more contained in the raw material disperses in the case of baking, and forms pore with large size in marks. Gas passes this big pore smoothly.

[0007]

[Example] Hereafter, one example of the manufacture approach of the porous-ceramics film concerning this invention is explained. As an example, the case where it applies to manufacture of the air lateral electrode of a solid oxide fuel cell and a fuel lateral electrode is explained. First, the green sheet manufacture approach of a fuel lateral electrode is explained. Let a binder (for

example, polyvinyl-butylal system binder) and a solvent (ethanol, toluene) be a suitable amount, in addition a slurry (slurry) after mixing the nickel oxide and the yttrium stabilization zirconium dioxide which are a ceramic powder-like ingredient the said weight every and considering as conductor powder. To slurry-like mixture 100 obtained weight, cel roll powder 20 weight with a mean particle diameter of 6 micrometers and cel roll powder 10 weight with a mean particle diameter of 40 micrometers are applied, and it considers as a slurry-like raw material. The green sheet of a fuel lateral electrode was produced with the doctor blade method from the raw material of the shape of this slurry.

[0008] Next, the green sheet manufacture approach of an air lateral electrode is explained. Let a binder (for example, polyvinyl-butylal system binder) and a solvent (ethanol, toluene) be the mixture of the shape of a suitable amount, in addition a slurry at a powder-like lanthanum comics night like the green sheet manufacture approach of a fuel lateral electrode. To slurry-like mixture 100 obtained weight, cellulose powder 20 weight with a mean particle diameter of 6 micrometers and cellulose powder 10 weight with a mean particle diameter of 40 micrometers are applied, and it considers as a slurry-like raw material. The green sheet of an air lateral electrode was produced with the doctor blade method from the raw material of the shape of this slurry.

[0009] Furthermore, the green sheet of an yttrium stabilization zirconium dioxide used as a solid electrolyte was produced. namely, a powder-like yttrium stabilization zirconium dioxide -- receiving -- a binder (for example, polyvinyl-butylal system binder) and a solvent (ethanol, toluene) -- a suitable amount -- in addition, it slurred and the solid electrolyte green sheet was produced from this slurry with the doctor blade method.

[0010] the green sheet of a fuel lateral electrode and the green sheet of an air lateral electrode were stuck to suitable \*\*\*\*\* by pressure in piles from the upper and lower sides, respectively, the produced solid electrolyte green sheet was cut out in predetermined magnitude, and the Plastic solid was acquired. This Plastic solid was calcinated at the temperature of 1300 degrees C for 2 hours. Of this baking, cellulose powder will disperse, small pore will be formed in the remains of cellulose powder with a mean particle diameter of 6 micrometers, and big pore will be formed in the remains of cellulose powder which are the mean particle diameter of 40 micrometers. Then, by cooling to a room temperature, as shown in drawing 1, the solid electrolyte 1 which formed the fuel lateral electrode 2 which is a porous electrode, and the air lateral electrode 3 in the front rear face was obtained.

[0011] In this way, it evaluated about the generation-of-electrical-energy property of two kinds of obtained example article 1 and 2. An evaluation result is shown in Table 1. The evaluation result of the examples 1 and 2 of a comparison produced by said manufacture approach and the same approach is also doubled and shown except having applied cellulose powder 30 weight with a mean particle diameter of 6 micrometers, and having considered as the raw material of the shape of a slurry of a fuel (that is, cellulose powder with a mean particle diameter of 40 micrometers was not added) lateral electrode and an air lateral electrode to slurry-like mixture 100 weight containing a ceramic ingredient, for a comparison.

[0012]

[Table 1]



表 1

	電極の膜厚	電極	分極による電圧降下	
			30 mA / cm <sup>2</sup>	300 mA / cm <sup>2</sup>
実施例 1	50 μm	燃料側電極	20 mV	150 mV
		空気側電極	10 mV	100 mV
比較例 1	50 μm	燃料側電極	20 mV	250 mV
		空気側電極	10 mV	110 mV
実施例 2	200 μm	燃料側電極	20 mV	200 mV
		空気側電極	10 mV	120 mV
比較例 2	200 μm	燃料側電極	30 mV	400 mV
		空気側電極	20 mV	250 mV

[0013] The generation-of-electrical-energy property was evaluated using the measuring circuit explained below. As shown in drawing 2, fuel gas supply pipe 7a and air supply tubing 7b were attached in electrodes 2 and 3, respectively, and the fuel cell was produced. This fuel cell was connected to the measuring circuit 19, and the generation-of-electrical-energy property was measured. That is, the voltage drop by polarization of the electrodes 2 and 3 in the condition that the current of 30 mA/cm<sup>2</sup>, 300 mA/cm<sup>2</sup> flows per unit electrode surface product was measured with the voltmeter 10, having supplied fuel gas and air to electrodes 2 and 3, respectively, and having made electrode reaction cause through a solid electrolyte 1, holding a fuel cell in temperature of 1000 degrees C, and observing with an ammeter 11. In addition, as for 8a and 8b, a platinum wire and 9 are variable resistors. The gas permeability of an electrode is excellent, so that the value of the voltage drop by this polarization is small, and the engine performance as a cell will also be excellent. It is shown in Table 1 that the voltage drop according [ the example article 1 and 2 ] to polarization is smaller than the example article 1 and 2 of a comparison. The above thing shows that the direction of the example article 1 and 2 is excellent in the gas permeability of electrodes 2 and 3.

[0014] in addition, it does not limit to said example, and within the limits of the summary, the manufacture approach of the porous-ceramics film concerning this invention can boil many things, and can deform. Although said example explained especially the case where it applied to the fuel lateral electrode and air lateral electrode of a solid oxide fuel cell, you may apply to the porous electrode of the gas sensor except this, or a humidity sensor.

[0015]

[Effect of the Invention] Since a raw material contains both organic substance powder 10 micrometers [ or less ] and organic substance powder 20 micrometers or more by the above explanation according to this invention so that clearly, in the case of baking, both disperse and can form respectively small pore and large pore in marks. Small pore makes membranous surface area raise, securing the mechanical strength of the ceramic film. Large pore makes gas permeability raise. Therefore, gas permeability is excellent and a mechanical strength can obtain the strong porous-ceramics film greatly [ membranous surface area ].

[0016] Consequently, it becomes possible to raise engine performance, such as a gas sensor, a

humidity sensor, and a fuel cell.

---

[Translation done.]